UNTERSUCHUNGEN ÜBER
β-DIMETHYL-a-THIOINDOLINON
UND DESSEN HOMOLOGE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN
FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
ZU FREIBURG IM BREISGAU

VON

WALTER BRUNNER
AUS KAROLINENTHAL IN BÖHMEN

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WEIMAR 1914
DRUCK VON R. WAGNER SOHN

Dekan und Referent:

Prof. Dr. L. Gattermann.

Meinem Vater!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545322_0039

Inhalt.

Seite

I. **Einleitung** 1

II. **Praktischer Teil** 8

III. **Studien über Pregl's Mikroelementaranalyse** 36

I. Einleitung.

Im Jahre 1896 wurde von meinem Vater ein Verfahren bekannt gegeben,[1]) wodurch die von ihm als Indolinone[2]) bezeichneten Homologen des Oxindols leicht zugänglich gemacht wurden, da nämlich bei diesem Verfahren Indolinone aus den leicht herstellbaren Phenyhydraziden der Fettsäuren durch Erwärmen mit Kalk in mehreren Fällen mit guten Ausbeuten erhalten wurden.[3])

Ich stellte mir nun die Aufgabe, zu prüfen, ob sich der Sauerstoff dieser Indolinone durch Schwefel ersetzen läßt, in der Hoffnung, dadurch zu schwefelhaltigen Indolderivaten zu gelangen, die bisher weder in der Pyrrol- noch in der Indolgruppe bekannt sind, wenn man bezüglich letzterer von den Thioisatinen[4]) absieht, über welche nur spärliche Angaben aus der Patentliteratur vorliegen. In der Pyridin- und Chinolingruppe hingegen sind Thioverbindungen bekannt, die als Vorbild für die aus den Indolinonen durch Ersatz des Sauerstoffs mit Schwefel zu erwartenden Verbindungen dienen konnten.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 17, 479 (1896).

[2]) M. f. Ch. 17, 274 (1896).

[3]) Ein 12 Jahre später von C. F. Böhringer & Söhne (D.R.P. 218 727; Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IX. (1908—1910) 968) aufgefundenes Verfahren, das Kalk durch Natriummethylat ersetzt, soll dadurch überlegen sein, daß es sich auch in größerem Maßstab bequem und mit guter Ausbeute ausführen läßt.

[4]) α-Thioisatin von Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. D.R.P. 131 934 C. 1902, I, 1429.

J. Roos[1]) benützte die von Ferdinand Tiemann[2]) gewonnene Erkenntnis, daß Cumarin durch die Einwirkung von Phosphorpentasulfid in Thiocumarin übergeht, um im Carbostyril durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentasulfid den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen. Er erhielt dabei abweichend von Cumarin, das ein goldgelbgefärbtes Thioprodukt liefert, welches sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim, mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazon umsetzt —, also entschieden das Schwefelatom mit beiden Affinitäten an dem Kohlenstoffatom gebunden hat —, ein gelbgefärbtes Thiochinolin, das J. Roos wegen der Unfähigkeit, ein Oxim oder Hydrazon zu bilden, und wegen der Eigenschaft, durch Oxydationsmittel ein Disulfid zu liefern, endlich wegen der Fähigkeit mit Salzen schwerer Metalle kristallinische Doppelsalze zu bilden, als Merkaptan auffaßt. Ebenso erhielt J. Roos bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf γ-Methylcarbostyril das γ-Methyl-α-Thiochinolin und aus γ-Oxychinaldin das γ-Thiochinaldin. Auch diese Thioverbindungen zeigten das Verhalten von Merkaptanen.

Otto Fischer[3]) hat p-Methyl-α-Thiochinolin und ein Disulfid durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd daraus hergestellt. Er erhielt dieses p-Methyl-α-Thiochinolin aus p-Toluchinolon, indem er das mit Phosphorpentachlorid daraus hergestellte α-Chlor-p-Toluchinolin mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung erhitzte.

Im Benzolkern substituierte Merkaptane der Chinolinreihe wurde von A. Edinger[4]) durch Reduktion der Sulfochloride mit Zinnchlorür dargestellt.

W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert[5]) haben aus α-Chlorpyridin durch Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat das α-Pyridylmerkaptan bzw. α-Thiopyridon, und

---

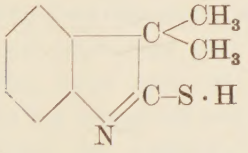
[1]) B. XXI. (1888) 619.
[2]) B. XIX. (1886) 1661.
[3]) B. XXXII. (1899) 1305.
[4]) B. XLI. (1908) 937.
[5]) B. XXXIII. II (1900) 1556.

ähnlich aus γ-Chlor-αα'-Lutidin das αα'-Lutidylmerkaptan bezw. Thio-αα'-Lutidon hergestellt und später hat A. Gutbier[1]) N-Methylpyridon und N-Methylchinolon durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentasulfid in N-Methylthiopyridon bzw. in N-Methylthiochinolon übergeführt.

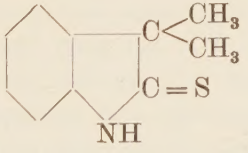
Durch die Resultate, welche J. Roos bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Carbostyril erzielte, war mir schon der Weg gewiesen, um auch bei den analog gebauten 3-3-Dimethylindolinon das mir gestellte Problem durchzuführen.

Pr-3-3-Dimethylindolinon, das ich aus dem Isobutyrylphenylhydrazid durch Erwärmen mit Kalk in einer Ausbeute von 62 % der theoretisch berechneten Menge gewann, geht durch Erwärmen der Xylollösung desselben mit Phosphorpentasulfid in ein schwefelhaltiges, leicht zu reinigendes Derivat über. Die gut kristallisierte Verbindung hat in unreinem Zustand einen der Haut lange anhaftenden ekelerregenden Geruch, der an den von Merkaptanen der aliphatischen Reihe erinnert. Seine Lösungen sind, wie die Substanz selbst, alle farblos. Die Analysen der durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Verbindung führen zur Formel $C_{10}H_{11}NS$, die mit der Konstitution (I. II.), welche sich gemäß der Bildung aus Pr-3-3-Dimethylindolinon erwarten läßt, übereinstimmt.

I.



II.



Zieht man in Betracht, daß die von W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert aus α-Chlorpyridin und aus γ-Clor-αα'-Lutidin gewonnenen Schwefelverbindungen, weil sie in festem Zustand intensiv gelbgefärbt und fast geruchlos sind, als Thiopyridon bzw. -lutidon anzusehen sind, so

[1]) B. XXXIII. III (1900) 3358.

sollte man auch hier erwarten, daß die kristallisierte Verbindung als Thioindolinon (II) vorliegt. Dennoch muß die Annahme, daß diese Schwefelverbindung als Thioketon vorliegt, zurückgewiesen werden, da die kristallisierte Verbindung farblos ist und in festem Zustand einen allerdings schwachen, aliphatischen Merkaptanen ähnlichen Geruch zeigt. Auch sonst hat der Stoff den Charakter eines Merkaptans. Er löst sich leicht, bereits in der Kälte in verdünnten Laugen und Ammoniak, nicht aber in Sodalösung, während sich das Indolinon selbst nur in konz. Alkali in der Wärme löst. Dazu kommt noch, daß die Verbindung unfähig ist, mit Hydroxylamin zu reagieren. Dieser Versuch wurde unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei J. Roos[1]) ausgeführt. Mit Schwermetallsalzen gibt der Körper Fällungen.

Es wäre zu erwarten, daß dieses Merkaptan bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, ebenso wie andere Merkaptane[2]) auch ein Disulfid entstehen ließe. Die Untersuchung des hierbei erhaltenen Produktes erwies, daß 2 Moleküle des Merkaptans unter Abgabe von je 1 Wasserstoffatom vielleicht vorübergehend ein Disulfid bilden, das aber sofort unter Zersetzung zerfällt. Es bilden sich außer Monosulfid wahrscheinlich auch Polysulfide.[3]) Daß vorübergehend ein Disulfid sich bildet, verrät der Umstand, daß ein solches aus B-Methyl-3-3-Dimethylindolinonen erhalten und analysiert werden konnte, das aber nach kurzem Liegen sich auch verändert.

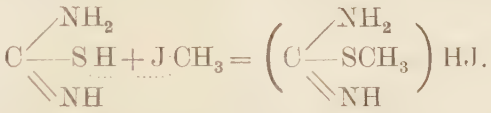
Wie bei allen Merkaptanen läßt sich leicht der Thioäther mit Jodalkyl gewinnen. Die dazu meist benützten Alkalisalze sind unbrauchbar, da das Merkaptid bei gewöhnlichem Druck nicht mit Jodmethyl reagiert und deshalb ein Erwärmen im Bombenrohr erforderlich ist. Nun sind aber die Alkalisalze in fester Form nicht erhältlich und entstehen nur beim Lösen des Merkaptans in Laugen. Beim Erwärmen im Bombenrohr regenerieren jedoch die Merkaptane mit

[1]) B. XXI. (1888) 619.
[2]) J. Roos, B. XXI. 622.
[3]) Hinsberg, B. XLIII. 1874.

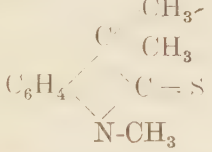
Alkalihydroxyd wieder die Indolinone, deshalb stellte ich den Thioäther durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbermerkaptid dar.

Leichter gelingt die Darstellung, wie später gefunden wurde, mit Hilfe der Anlagerung von Jodmethyl auf das freie Merkaptan.

Diese Reaktion verläuft analog, wie bei Thioharnstoff, der in tautomerer Form mit Jodmethyl bekanntlich folgendermaßen reagiert:



Das daraus mit Kaliumkarbonat erhaltene Produkt ist identisch mit dem Thioäther, trägt also die Methylgruppe am Schwefel und nicht, wie sich auch erwarten ließe, am Stickstoff. Aus diesen Gründen war es unmöglich, die tautomere Form des Methylthioäthers



also das N-Methyldimethylthioindolinon aus dem Dimethylthioindolinon darzustellen. Um jedoch zu erkennen, ob eine derartige tautomere Form existiert, versuchte ich aus N-Methylindolinon durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid in Xylol das Thioprodukt zu erhalten. Hier konnte ich nach Verdampfen des Xylols kein derartiges Produkt isolieren. Wird aber das Indolinon mit fein gepulvertem Phosphorpentasulfid auch nur auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Thioindolinon in reichlicher Menge.

Anlagerung von Aceton[1]) und darauffolgendes Oxydieren des gebildeten Merkaptols mit Permanganat[2]) läßt das

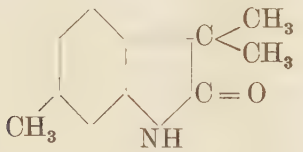
[1]) Baumann, B. XVIII. 887.
[2]) Baumann, B. XIX. 2806.

Merkaptan nicht zu. Der Grund ist wohl die Nähe des N-Atoms, wodurch bei stärkeren Oxydationen der Ring sich wahrscheinlich löst. Auch bei dieser Gelegenheit gemachte Versuche, das Indolinon mit konz. Salzsäure zu lösen und Schwefelwasserstoff einzuleiten,[1]) führten zu keiner Thioverbindung.

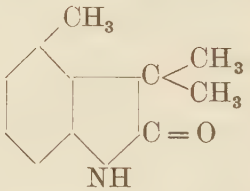
Um zu erkennen, ob die obengenannte Reaktion allgemeiner anwendbar ist, ging ich zu den Indolinonen über, die aus den Tolylhydraziden der Isobuttersäure dargestellt wurden, von denen ich sowohl die aus o und p, als auch aus m-Tolyhydrazid gewonnenen Indolinone prüfte.

Das m-Tolylindolinon stellte ich auf bekanntem Wege durch Erhitzen des Isobutyryllhydrazides mit Kalziumoxyd dar. Das entstandene Produkt ist ein Gemisch von 2 isomeren Indolinonen, von denen eines in überwiegender Menge vorhanden ist. Da die Siedepunkte beider Indolinone nahezu gleich sind, geschieht die Trennung durch fraktioniertes Umkristallisieren, wobei die eine Form, die den höheren Schmelzpunkt hat, schwerer löslich ist. Ob diesen höher schmelzenden Indolinon die Formel I oder II zukommt, muß einstweilen unentschieden bleiben, jedoch ist der Analogie mit dem m-Methylchinolinderivaten wegen auch hier anzunehmen, daß dem höher schmelzenden Indolinon die Formel I entspricht.

I.



II.



Bei der Skraupschen Chinolinsynthese wurden bei dem m-Methylchinolin auch 2 isomere Formen erhalten,[2]) wobei das eine Produkt in weit überwiegender Menge entstanden

[1]) Fromm-Baumann, B. XXII. 1035.
[2]) M. f. Ch. 3, 382.

war. Die Stellung der Methylgruppe wurde durch Oxydation ermittelt[1]), wobei die Chinolin-7-Carbonsäure entstanden ist. Die Ringschließung geschah also nach der Seite, die beim Indolinon der Formel I entspricht.

Die Reaktion bei der Darstellung der Merkaptane verläuft bei diesen Verbindungen viel glatter; während bei gewöhnlichem Indolinon als Rohprodukt des Merkaptans harzige Schmieren erhalten wurden, lieferten die aus dem Tolylhydraziden gewonnenen Indolinone gleich fast farblose Kristallmassen.

Das Verhalten der Tolylthioindolinone war in einigen Fällen anders: so lieferten die Verbindungen ein Disulfid, welches beim o- und p-Merkaptan weiter untersucht wurde, während Methylthioäther nicht dargestellt werden konnte.

Die Reaktion auf Indolinone mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zeigt bei den Merkaptanen nicht mehr die tiefviolette Färbung, sondern braunrote Farbentöne. Eine allgemeine Reaktion auf die Verbindungen dieser Klasse (außer Thioäther, Disulfide usw.) liefert die von Tschugaeff angegebene Reaktion mit Benzophenonchlorid[2]), welche blaue bis olivgrüne Farbentöne gibt.

[1]) M. f. Ch. 7, 140.
[2]) B. XXXV. 2482.

II. Praktischer Teil.

Darstellung des Pyrrol-3-3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

Zur Darstellung von Pr-3-3-Dimethylthioindolinon wird das Pr-3-3-Dimethylindolinon[1]) in der 5fachen Gewichtsmenge Xylol gelöst und mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid am Rückflußkühler bei 140° im Paraffinbad eine Stunde erhitzt. Allmählich bildet sich unterhalb der Xylollösung ein fester Kuchen, der nach Abgießen der Xylollösung mit Benzol erwärmt und so gewaschen wird. Die filtrierte Xylol- und Benzollösung wird vereinigt und dann am lebhaft siedenden Wasserbade eingedampft. Es bleibt ein meist dunkelbrauner harziger Rückstand, der größtenteils aus dem zu erwartenden Thioprodukt besteht. Um dieses rein und kristallisiert zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, den Rückstand mit etwas Alkohol zu lösen und dann erst mit Wasser aufzukochen. Durch Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich das Merkaptan in kleinen glänzenden, fast geruchlosen Nadeln ab, deren Smp. sich durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol nicht wesentlich erhöht. Die aus Benzol erhaltenen Kristalle sind wohlausgebildet, oft bis 8 mm lang, zeigen prismatischen Bau und sind, wie auch die durch Umkristallisieren aus Wasser erhaltenen Nadeln, stark lichtbrechend. Die Verbindung ist in Petroläther schwer löslich; in anderen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Die Löslichkeit in heißem Wasser ist ziemlich beträchtlich, während sie sich in kaltem Wasser praktisch

[1]) K. Brunner, M. f. Ch. 18. (1897) 95.

nicht löst. Die lufttrockene Substanz zeigt im Vakuum über konz. Schwefelsäure keine Gewichtsabnahme. Mit Wasserdämpfen ist das Merkaptan nicht flüchtig, sondern wird bei länger anhaltendem Kochen mit Wasser zerlegt. Weiter ist es nicht sublimierbar und läßt sich zum Unterschied von Indolinon auch im Vakuum nur schlecht destillieren. Die Substanz ist in verdünnter Alkalilauge und selbst in Ammoniak in der Kälte löslich. Unlöslich in Sodalösung. Der basische Charakter ist schwächer: so löst sich das Merkaptan in konz. Salzsäure nur in der Wärme. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte. Die Ausbeute an Merkaptan war in den meisten Fällen 80 % der Theorie. F. P. 108—109°.

Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben folgende Werte:

C- und H-Bestimmung.

I. 0,2446 g Sbst.: 0,1408 g H_2O und 0,6066 g CO_2.

N-Bestimmung.

II. 0,2826 g Sbst.: 21,0 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 717 mm Barometerstand.

S-Bestimmung.

III. 0,2497 g Sbst.: 0,3305 g $BaSO_4$.

Molekulargewichtsbestimmung.

IV. 10,09 mg Sbst. waren in 1,34 g Benzol gelöst und gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,109° C.

V. 17,23 mg Sbst. waren in 1,34 g Benzol gelöst und gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,190° C.

(In Alkohol als Lösungsmittel ergaben sich Anomalien.)

	Gefunden:			Berechnet für
	I	II	III	$C_{10}H_{11}NS$
C	67,46 %	—	—	67,79 %
H	6,44 %	—	—	6,36 %
N	—	8,01 %	—	7,91 %
S	—	—	18,17 %	18,08 %

Molekulargewicht.		
IV	V	Berechnet
179	176	177

Schwermetallsalze.

Die Fällungen, die das Merkaptan mit den Salzen schwerer Metalle gibt, sind alle schwer löslich, jedoch nur in seltenen Fällen kristallinisch. So gibt eine Lösung des Merkaptans in Alkohol mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen schleimigen, schwach gelbgefärbten Niederschlag, der keinerlei kristallinische Struktur zeigt. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Merkaptans eine in der Kälte gesättigte Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weiße Fällung, die unter dem Mikroskop kristallinische Struktur zeigt. Die nach einiger Zeit abfiltrierte Verbindung wurde mit Alkohol gewaschen. Sie ist unlöslich, weshalb eine weitere Reinigung nicht möglich war. Am Licht schwärzt sich die Substanz etwas. F. P. 227—228°. 0,32315 g Subst. gaben 0,1803 g HgS.

Gefunden:	Berechnet für
Hg 48,08 %	$C_{10}H_{10}SNHgCl$: 48,59 %

Ebenso gibt das Merkaptan in Alkohol gelöst mit wässeriger Kupferacetatlösung einen dunkelgrüneren flockigen Niederschlag. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung des Merkaptans einen goldgelben Niederschlag, der sich in Alkohol sehr leicht löst.

Um das Silbersalz des Merkaptans darzustellen, verfuhr ich wie beim analogen Silbersalz des Indolinons. 1 g Merkaptan wird in 30 ccm Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge Ammoniak versetzt, um die bei der Reaktion entstehende Salpetersäure zu neutralisieren. Zu dieser Lösung gießt man eine Lösung von 1 g Silbernitrat in Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist. Es scheidet sich ein dottergelber kristallinischer Niederschlag[1]) ab, der nach einiger Zeit ab-

[1]) Aus schwach saurer Lösung fällt das Silbersalz weiß und bisweilen grob kristallinisch, während das in neutraler Lösung erhaltene sehr fein kristallinisch ist, was beim Absaugen Schwierigkeiten macht.

filtriert wird. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Das Salz ist in Ammoniak nur schwer löslich. Silber ist mit Salzsäure erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachweisbar. Da sich das Salz nicht weiter reinigen läßt. wurden nur annähernde Werte gefunden.

0,1683 g Subst. gaben 0,08255 g AgCl.

Gefunden Ag:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NSAg$
36,92 %	37,98 %

Acetylprodukt.

Das Acetylprodukt wurde erhalten, indem das Merkaptan mit zehnfacher Menge Essigsäureanhydrid auf freier Flamme mit Luftkühlrohr $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt wurde. Die nun stark gelbgefärbte Lösung wurde in Wasser gegossen. Es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nach 1- bis 2-tägigem Stehen erstarrt. Die erhaltene Kristallmasse wurde aus den niedrigst siedenden Fraktionen des Petroläthers mehrmals umkristallisiert. Da sie sich jedoch auch darin sehr reichlich löst, sind nur geringe Mengen Petroläther anzuwenden. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig und besitzt einen nicht unangenehmen, aber durchdringenden Geruch, der entfernt an Moschus erinnert. Nach längerem Liegen zersetzen sich die Kristalle unter Bildung von Essigsäure. F. P. 39—40°.

C- und H-Bestimmung.

I. 6,36 mg Sbst. gaben 3,28 mg H_2O und 15,31 mg CO_2.

Schwefelbestimmung.

II. 6,52 mg Sbst. gaben 6,85 mg $BaSO_4$.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{12}H_{13}ONS$
C	65,65 %	—	65,7 %
H	5,77 %	—	5,98 %
S	—	14,77 %	14,63 %

Benzoylprodukt.

Wird zu einer alkalischen Lösung des Merkaptans Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt und mit Eiswasser gekühlt, so scheidet sich, falls die Flüssigkeit noch alkalisch ist, ein stark gelbgefärbtes Öl ab. Nachdem die Flüssigkeit längere Zeit durchgeschüttelt wurde und nicht mehr nach Benzoylchlorid roch, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein gelbes Öl, welches mit wenig Petroläther gelöst wird. Aus der kaltgesättigten Lösung scheiden sich durch längeres Stehen und Verdunsten des größten Teiles des Petroläthers wohl ausgeformte gelbe Kristalle von rhombischem Querschnitt ab. Die Verbindung ist geruchlos und wie auch die Acetylverbindung in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Petroläther erhält man Kristalle vom F. P. 80°.

C- und H-Bestimmung.

I. 5,58 mg Sbst. gaben 2,65 mg H_2O und 14,80 mg CO_2.

Schwefelbestimmung.

II. 6,65 mg Sbst. gaben 5,55 mg $BaSO_4$.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{17}H_{15}ONS$
C	72,34 %	—	72,55 %
H	5,31 %	—	5,69 %
S	—	11,47 %	11,40 %

Um dieses Benzoylderivat mit dem analogen, noch nicht dargestellten Benzoylderivat des Indolinons zu vergleichen, habe ich dasselbe dargestellt und zwar auf folgendem Wege gewonnen. Das Indolinon wurde mit 6-facher Gewichtsmenge Benzoësäureanhydrid zwei Stunden im offenen Kolben auf 150° erwärmt.[1]) Die Schmelze wurde dann mit Sodalösung einen Tag im Schüttelapparat geschüttelt und das Benzoylprodukt mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers

[1]) Windaus-Hauth B. XXXIX, 4383.

erhält man Kristalle von eigentümlich angenehmem Geruch. Die Kristalle sind klein und farblos und lassen sich aus einer Mischung von Benzol und Ligroin gut umkristallisieren. F. P. 114—115°.

C- und H-Bestimmung.

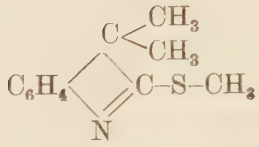
4.597 mg Sbst. gaben 1.995 mg H_2O und 12,87 mg CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$
C 76,35 %	76,94 %
H 4,86 %	4,53 %

Methylthioäther.

Zur Darstellung des Methyläthers des Merkaptans, welcher analoge Konstitution mit dem Lactimäther des Indolinons besitzt, kann man gleiche Versuchsbedingungen benützen. Wird 1 g des vorn beschriebenen Silbersalzes mit einem Überschuß von Jodmethyl (1 ccm) und 5 ccm trockenem Äther im Bombenrohr auf 80° erwärmt, ist die Reaktion in ungefähr 12 Stunden beendet. Dies erkennt man im erkalteten Rohr durch die Abscheidung des gelblichweißen Jodsilbers, während das Silbermerkaptid dottergelb ist. Man spült das Rohr mit Äther aus und filtriert das ausgeschiedene Jodsilber ab. Durch Abdampfen des Äthers erhält man ein übelriechendes Öl, welches durch Einimpfen von Kristallen, welche man beim Abfiltrieren des Jodsilbers am Filter erhält, fast vollständig erstarrt. Die Kristallmasse wird am Tonteller abgepreßt und durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Verbindung ist äußerst flüchtig, weshalb die Ausbeute stark beeinträchtigt ist. Die Kristalle sind stark lichtbrechend und farblos und besitzen einen äußerst unangenehmen Geruch. F. P. 65°.[1]) Die Konstitution wäre gemäß der Bildung aus dem Silbersalz folgende:

[1]) Der F. P. wird durch so geringe Spuren von Verunreinigungen stark beeinträchtigt, daß auch der niedriger schmelzende Körper gute Analysenresultate liefert. Obiger F. P. wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gefunden.



C- und H-Bestimmung.

I. 4,06 mg Sbst. gaben 6.48 mg H_2O und 16,44 mg CO_2.

Schwefelbestimmung.

II. 6,04 mg Sbst. gaben 7,30 mg $BaSO_4$.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$
C	69,19 %	—	69.03 %
H	7,01 %	—	6,85 %
S	—	16,60 %	16,78 %

Jodmethylanlagerungsprodukt.

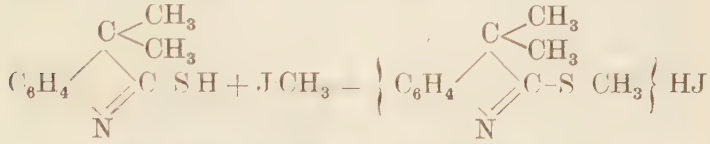
Erwärmt man 1 g des Merkaptans mit 1,5 ccm Jodmethyl und 3 ccm Petroläther im Bombenrohr 9 Stunden auf 60—70°, so erhält man nach Erkalten des Rohres kleine schwachgelb gefärbte Nadeln, die abgesaugt werden können. Das erhaltene Produkt ist in Wasser leicht löslich, in Kohlenwasserstoffen äußerst schwer. Nur aus Chloroform kann es leicht gereinigt werden, da es sich darin leicht löst und mit Petroläther ausgefällt werden kann. Die erhaltenen kleinen Kristallnadeln sind zur Analyse nicht zu verwenden, da sie immer freies Jod enthalten. Sie wurden deshalb in reinem absolut trockenem Benzol, worin die Verbindung vollständig unlöslich ist, eine Stunde am Wasserbade gekocht. Das freie Jod geht in Lösung und man erhält brauchbare Analysenresultate. F. P. 165°.

Jodbestimmung.

2,695 mg Sbst. gaben 1,97 mg Jodsilber.

Gefunden J	Berechnet für $C_{11}H_{14}NSJ$
39,51 %	38,77 %

Die Wasserlöslichkeit des erhaltenen Produktes weist schon darauf hin, daß die Verbindung ein jodwasserstoffsaures Salz ist. Folgende Formel entspräche demnach der bei der Addition von Jodalkyl vorgegangenen Reaktion.



Daß dies tatsächlich der Fall ist, beweist folgender Umstand. Wird das Jodmethylat in etwas Methylalkohol und Wasser gelöst und in der Kälte mit Sodalösung versetzt, so scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche die Flüssigkeit trüben. Schüttelt man die trübe Suspension mit Äther aus und verdampft den getrockneten Äther, so erhält man eine farblose ölige Flüssigkeit, die in der Kältemischung oder durch Einimpfen erstarrt. Die erhaltene Kristallmasse kann aus den leichtsiedenden Fraktionen des Petroläthers umkristallisiert werden. Durch Einstellen in Eiswasser erhält man lange Nadeln vom F. P. 65°.

Wie der Mischschmelzpunkt und die Analyse zeigt, ist der Stoff vollständig identisch mit dem bereits beschriebenen Methylthioäther. Die Darstellung des Äthers auf diesem Wege ist weit bequemer und mit besserer Ausbeute verbunden.

Schwefelbestimmung.

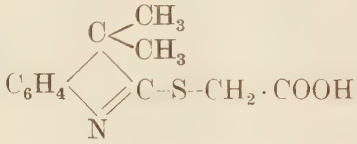
5,435 mg Sbst. gaben 6,585 mg $BaSO_4$.

Gefunden S:	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$
16,65 %	16,78 %

Thioglykolsäure.

Um eine Thioglykolsäure darzustellen, erhitzte ich gleiche Teile des Merkaptans und Monochloressigsäure in Chloroformlösung am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Da sich beim Erkalten der Lösung das zu erwartende salzsaure

Salz nicht abschied,[1]) wurde das Chloroform abgedampft. Der ölige Rückstand wurde gut mit Wasser digeriert und in Benzol gelöst. Die Lösung wurde mit etwas trockenem Natriumsulfat versetzt und nach Filtrieren durch Petroläther gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin erhält man die freie Säure in schwach gelbgefärbten Nadeln. Die Säure reagiert auf feuchtem Lakmuspapier stark sauer und gibt mit Platinchlorid einen gelben, mit Silbernitrat einen weißen und mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag. F. P. 151°. Die Konstitution ist durch die Bildung einwandsfrei gegeben:



C- und H-Bestimmung.

I. 7,87 mg Sbst. gaben 3,80 mg H_2O und 17,63 mg CO_2.

Schwefelbestimmung.

II. 6,52 mg Sbst. gaben 6,30 mg $BaSO_4$.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2NS$
C	61,11 %	—	61,23 %
H	5,41 %	—	5,57 %
S	—	13,85 %	13,64 %

Oxydation mit Ferricyankalium.

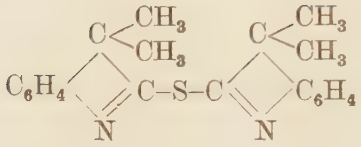
Um zu sehen, wie sich das Merkaptan gegen Oxydationsmittel verhält, löste ich es mit der erforderlichen Menge Ätzkali in der 40fachen Menge Wasser. Die Lösung, die sich in einem Filterstutzen mit Rührvorrichtung befand, war von außen gut mit Eiswasser gekühlt und während der Oxydation wurden kleine Eisstückchen hineingeworfen. Dazu ließ ich eine 5 proz. Ferricyankaliumlösung aus einem Tropf-

[1]) Die salzsauren Salze scheinen in dieser Körperklasse, wie es auch bei den Indolinonen der Fall ist, leicht zu zerfallen, was bei den jodwasserstoffsauren nicht zutrifft.

trichter zufließen. Nach Hinzufließenlassen der letzten Ferricyankaliumlösung wurde noch einige Zeit gerührt, bis sich der verteilte Niederschlag flockig zusammenballte. Da das entstandene Produkt sich in den seltensten Fällen gut absaugen ließ, wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde dann mit etwas verdünnter Kalilauge und darauf mit Wasser durchgeschüttelt, um unverändertes Merkaptan zu entfernen. Das durch Oxydation entstandene Produkt bleibt im Äther gelöst, da es sich in der Kälte in Kalilauge nicht löst. Der durch Abdestillieren des Äthers gewonnene Rückstand ist kein einheitliches Produkt. Löst man ihn mit 70 proz. Alkohol, so bleibt ein geringer Teil ungelöst, der schwach gelbgefärbt ist und aller Wahrscheinlichkeit nach aus Polysulfiden besteht. Durch Zusatz von gleichen Volumen Wasser bilden sich kleine Nadeln, die sich im Vakuum über Schwefelsäure noch vermehren. Die Kristalle werden abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. In den Mutterlaugen befindet sich etwas Indolinon. Schließlich wird das erhaltene Produkt aus Ligroin umkristallisiert, wobei schwach gelbgrün gefärbte körnige Kristalle erhalten werden. Die Ausbeute ist sehr gering und läßt sich weder durch eine größere Konzentration der Ferricyankaliumlösung erhöhen, da sich dann Indolinon in größerer Menge bildet, noch durch stärkere Verdünnung, da sonst das Merkaptan zum großen Teil unverändert bleibt.

Die Kristalle lösen sich in organischen Lösungsmitteln leicht auf; in Ligroin jedoch in der Kälte kaum. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich im Gegensatz zum Merkaptan, welches sich farblos löst, mit kanariengelber Farbe.

Die Trennung vom nebenher gebildeten Indolinon gelingt auch direkt mit Petroläther, da das Indolinon in drusenförmigen Kristallen auskristallisiert und so mechanisch getrennt werden kann. Die bei der Oxydation abgeschiedenen Produkte ließen vermuten, daß nicht mehr ein Disulfid, sondern ein Monosulfid zu erwarten ist. Durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung wurde dies bestätigt. F. P. 135—136°.



C- und H-Bestimmung.

I. 7,64 mg Sbst. gaben 4,55 mg H_2O und 21.03 mg CO_2.

S-Bestimmung.

II. 5,18 mg Sbst. gaben 3,87 mg $BaSO_4$.

Molekulargewichtsbestimmung.

III. 9,47 mg Sbst. gaben in 1.34 g Benzol gelöst eine Siedepunktserhöhung von 0,063°.

IV. 17,47 mg Sbst. gaben in 1.34 g Benzol gelöst eine Siedepunktserhöhung von 0,114°.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2S$
C	75,07 %	—	74,72 %
H	6,66 %	—	6,29 %
S	—	10,26 %	10,01 %

Mol. Gew.	III	IV	Berechnet
	299	305	320

Einwirkung von Salpetersäure.

Gießt man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,158 zu dem Merkaptan, so tritt bei Zimmertemperatur allmählich, beim Erwärmen auf 60° rasch eine Reaktion ein. Die Substanz schmilzt zu einer zähen braunen Masse, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nach kurzem Erwärmen geht alles in dunkelgrüne Lösung,[1]) die beim Erkalten Kristalle abscheidet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem

[1]) Die abfiltrierte Lösung verfärbte sich nach längerem Stehen blutrot. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser, um die Salpetersäure zu entfernen, erhält man ein ziegelrotes Pulver, jedoch waren die erhaltenen Mengen so gering, daß ich sie nicht weiter untersuchen konnte.

Alkohol mit Tierkohle erhält man schwach gelbgefärbte Kristalle vom F. P. 257—258°. Wie auch die Analyse ergab, ist der Körper identisch mit dem B-Nitro-Pr-3-3-Dimethylindolinon.[1])

C- und H-Bestimmung.

6.70 mg Sbst. gaben 2.95 mg H_2O und 14.35 mg CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$
C 58,41 %	58,22 %
H 4,93 %	4,88 %

Oxydation mit Jod in Jodkaliumlösung.

Das Merkaptan wurde in wenig Kalilauge gelöst und mit nicht zu verdünnter Jodjodkaliumlösung versetzt. Es scheidet sich unter Gasentwicklung eine feste Masse ab. Die Lösung reagiert sauer und enthält Schwefelsäure. Die feste Masse liefert beim Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol Kristalle vom F. P. 151°. Sie zeigen die Reaktion des Indolinons, auch liegt der Mischschmelzpunkt bei 150—151°. Es ist daher nicht zu zweifeln, daß die Einwirkung von Jod unter Austritt von Schwefel, der zu Schwefelsäure oxydiert wurde, zu Indolinon führte.

Auffallend ist, daß man bei allen diesen Oxydationsversuchen nie zu Derivaten von höherwertigem Schwefel gelangt, sondern die Reaktion unter Bildung von Indolinon bzw. Polysulfiden oder Schwefelsäure verläuft.

Reduktion mit Natriumamalgam.

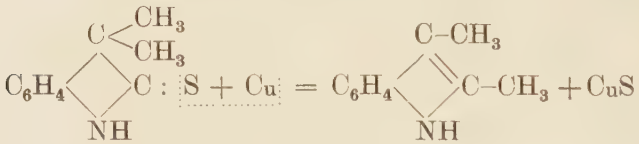
Eine Lösung des Merkaptans in Natronlauge wurde mit 3proz. Natriumamalgam ein Tag stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei ein kampferähnlich riechendes Öl ab. Dieses Öl ist jedoch kein einheitlicher Stoff; abgesehen vom unveränderten Merkaptan, enthält es geringe Mengen einer leichtflüchtigen Verbindung, die mit dem Pr-3-3-Dimethylindolin[2]) identisch sein dürfte, und einen schwerer flüchtigen Teil,

[1]) M. f. Ch. XVIII. (1897) S. 112.
[2]) M. f. Ch. XVIII. (1897) S. 115.

der ähnliche Reaktion wie die aus Isobutylidenphenylhydrazin und Zinkchlorid hergestellte trimolekulare Base zeigte.[1]) Da diese Reduktion nichts prinzipiell neues brachte, wurde sie von mir nicht weiter verfolgt. Jedenfalls gelingt die Reduktion des Merkaptans leichter als die des Indolinons, wo mit Natrium in kochendem Amylalkohol reduziert werden mußte.

Destillation mit Kupferpulver.

Das Merkaptan wurde mit der gleichen Menge Kupferpulver in einer kleinen Kaliglasretorte, die mit einem Fraktionierkolben verbunden war, im Vakuum erwärmt. Bald nachdem die Schmelztemperatur erreicht war, destillierte ein übelriechendes Öl in geringer Menge über. Der größte Teil blieb zurück und wurde zersetzt. Das Pikrat des Öles bildete braune Nadeln, die aus Benzol und dann aus Weingeist umkristallisiert den F. P. 155° zeigten. Der Geruch des Öles und der Schmelzpunkt[2]) und die Bildung des Pikrates läßt den gewonnenen Körper als Dimethylindol erkennen. Die Reaktion wäre wie folgt verlaufen:



Einwirkung von Bromwasser auf das Merkaptan.

Zu einer Lösung des Merkaptans in Eisessig wurde gesättigtes Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein leicht gelb gefärbtes Pulver ab, welches aus Alkohol umkristallisiert, farblose Kristalle gibt. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Lösung enthält Schwefelsäure. Wie auch die Analyse zeigt, ist die Verbindung identisch mit dem Dibromindolinon. F.P. 181°.[3])

[1]) M. f. Ch. XVI. (1895) S. 849.
[2]) L. Wolff, B. XXI. (1888) S. 125.
[3]) M. f. Ch. XVIII. (1997) S. 113.

Brombestimmung.

6,17 mg Sbst. gaben 7,25 mg Bromsilber.

Gefunden Br	Berechnet für $C_{10}H_9Br_2NO$
50,01 %	50,20 %

Direkte Einwirkung von Brom in Chloroformlösung.

Eine Lösung des Merkaptans in Chloroform wird mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Werden die Konzentrationen richtig gewählt, so scheiden sich nach kurzem Stehen in der Kälte schöne, lange, braune, seidenglänzende Nadeln ab. Sie werden abgesaugt, mit möglichst wenig Chloroform nachgewaschen und sofort in einem gut wirkenden Exsikkator evakuiert. Die Kristalle sind in Benzol, Äther und Chloroform schwer löslich und zersetzen sich an feuchter Luft außerordentlich leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff. In zugeschmolzenen Röhren gehen sie nach einiger Zeit in ein braunes Öl über. Die Analyse zeigt, daß vier Bromatome auf ein Molekül kommen. F. P. 87°.

Brombestimmung.

I. 5,77 mg Sbst. gaben 8,88 mg AgBr.

Schwefelbestimmung.

II. 6,85 mg Sbst. gaben 3,10 mg $BaSO_4$.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{10}H_{11}NSBr_4$
Br	64,49 %	—	64,32 %
S	—	6,22 %	6,45 %

Um Einblick in die Konstitution dieses Tetrabromides zu gewinnen, untersuchte ich das Zersetzungsprodukt desselben mit Wasser. Zu diesem Zweck wurden die vom Chloroform durch Evakuieren im Exsikkator befreiten Kristallnadeln mit Wasser zusammengebracht. Die Nadeln zerfließen zu einer braunen honigartigen Masse, die nach einiger Zeit ($^1/_2$ Stunde) schwach gelb gefärbt wird und schließlich erstarrt. Die Flüssig-

keit wurde mit Äther ausgeschüttelt und das auf bekannte Weise daraus gewonnene Öl mit Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

Die daraus erhaltenen Kristalle sind kein homogener Körper; sie enthalten 6—7 % Halogen. Deshalb kann man mit Sicherheit schließen, daß im Tetrabromid keine Substitution durch Brom am Benzolkern stattgefunden hat, da im letzteren Falle mindestens ein Monobromderivat mit 33 % Brom erhalten werden müßte.

Würden alle 4 Bromatome an Stickstoff gebunden sein, müßte demnach ein analoges Derivat des Indolinons zu erhalten sein, was aber nicht der Fall ist. Von Fromm und Martin[1]) wurden ähnliche Bromide bei Selenazolen dargestellt, wo auch auf 1 Molekül 4 Bromatome kommen. Als Konstitution dieser Verbindung wurde angenommen, daß je 2 Bromatome am Stickstoff und am Selen haften. Es liegt daher nahe, daß auch bei dieser Verbindung eine ähnliche Konstitution anzunehmen ist.

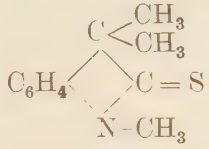
N-Methyl-Pr-3-3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

Da es von Interesse ist, ein Produkt mit festgelagerter $\diagdown C:S$-Bindung zu erhalten, stellte ich Versuche an, aus dem Pr-3-3-Dimethylthioindolinon ein am Stickstoff methyliertes Derivat zu erhalten. Jedoch schlugen diese Versuche fehl, da alle Salze desselben als $\diagdown C\text{-}S\text{-}Me$-Verbindungen vorliegen, im Gegensatz zu den Kalium- und Natriumsalzen der Indolinone, aus denen N-Methylindolinone erhalten werden können.[2]) Auch die Einwirkung von Jodmethyl auf das freie Merkaptan liefert den tautomeren Methylthioäther.

Es wurden deshalb gleiche Gewichtsmengen des N-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon[3]) und fein gepulverten Phosphorpentasulfides in einem offenen Kolben im Ölbad auf

[1]) A. 401, S. 179.
[2]) M. f. Ch. XVIII. (1897) S. 109.
[3]) M. f. Ch. XVII. (1896) S. 481.

eine Temperatur von 120—140° eine Stunde erwärmt. Es destilliert ein farbloses Öl, welches sich an den Wandungen des Gefäßes verdichtet. Nach dem Erkalten wird der zusammengesinterte Kuchen mit Äther extrahiert und daraus ein dickflüssiges Öl erhalten, welches im Vakuum über Schwefelsäure im Eisschrank nach einem Tage erstarrt. Die erhaltene Verbindung schmilzt äußerst leicht, ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und besitzt einen schwachen Geruch. Sie wurde zur Reinigung aus den niedrig siedenden Fraktionen des Petroläthers umkristallisiert und stellt so kleine farblose Kristalle vom F. P. 34—36° dar.[1])



Schwefelbestimmung.

6,33 mg Sbst. haben 7,88 mg $BaSO_4$.

Gefunden S:	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$
17,10 %	16,79 %.

Darstellung des B-1-Methyl-Pr-3-3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

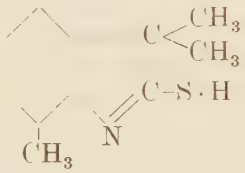
Auch dieses Merkaptan läßt sich durch Erwärmen der Xylollösung des B-1-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinons mit Phosphorpentasulfid auf die Temperatur von 140° erhalten. Die Mengenverhältnisse waren gleich gewählt, wie bei der Darstellung des Merkaptans des Dimethylindolinons.

Nach dem Verdampfen der Xylollösung[2]) erhielt ich fast immer schöne Kristalle, die schwach braungelb gefärbt

[1]) Die Ausbeute ist sehr gering, auch ist der Schmelzpunkt nicht vollständig scharf, da er durch die geringsten Verunreinigungen stark beeinträchtigt wird, wie es auch beim Methylthioäther der Fall ist.

[2]) Bei größeren Mengen empfiehlt es sich, das Xylol im Vakuum abzudestillieren, wobei ein Erwärmen mit dem Wasserbade genügt.

waren und einen unangenehmen Geruch besaßen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser ausgefällt. Man erhält so fast geruchlose, rein weiße, stark glänzende Nadeln in einer Ausbeute von 70—80% des verwendeten Indolinons. Die Kristalle sind in heißem Wasser löslich, jedoch in weit geringerer Menge wie die des vorher beschriebenen Merkaptans. Leicht löslich sind sie in Alkohol, Äther, Benzol. In Petroläther ist der Stoff in der Kälte fast unlöslich. Das übrige Verhalten ist dem Merkaptan des Dimethylindolinons sehr ähnlich, so löst er sich leicht in verdünntem Alkali in der Kälte auf. F. P. 153—154°.



Schwefelbestimmung.

I. 0,1499 g Sbst. gaben 0,1813 g $BaSO_4$.

Stickstoffbestimmung.

II. 7,070 mg Sbst. gaben 0,477 ccm[1]) feuchten Stickstoff[2]) bei 717 mm und 21°.

Gefunden	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$
S	16,62%	—	16,77%
N	—	7,33%	7,34%

Schwermetallsalze.

Die alkoholische Lösung des Merkaptans gibt mit wässeriger Kupferacetatlösung eine gelbgrüne Fällung, die keine kristallinische Struktur besitzt. Mit Quecksilberchlorid gibt das Merkaptan einen weißen kristallinischen Niederschlag.

---

[1]) Die Analyse gab 0,485 ccm feuchten Stickstoff, davon sind 1,5% als Korrektion abgezogen (siehe III, Studien über Mikroanalyse).

[2]) Über 50proz. Kalilauge gemessen.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung (3 g auf 100 ccm) des Merkaptans eine wässerig alkoholische Lösung der erforderlichen Menge Silbernitrat und neutralisiert mit der berechneten Menge Ammoniak, so entsteht ein hellschwefelgelber Niederschlag, der am Licht seine kristallinische Struktur verliert und schleimig wird. Das Salz verfärbt sich beim Trocknen grün, auch wenn alle Operationen wie Fällen, Absaugen und Trocknen in der Dunkelkammer ausgeführt werden. In konz. Ammoniak ist es nur in sehr geringer Menge löslich.

Silberbestimmung.

0,1170 g Sbst. gaben 0,0450 g AgCl.

Gefunden Ag:	Berechnet für $C_{11}H_{12}SNAg$
36,44%	36,19%.

Ich versuchte aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl in Äther im Bombenrohr einen Methyläther darzustellen. Jedoch erhält man keinen einheitlichen Körper. Das erhaltene Produkt dürfte, wie bei der p-Verbindung nachgewiesen ist, ein Gemisch des Methyläthers des Indolinons mit dem Thioäther sein. Wegen des sehr analogen Verhaltens konnte eine Trennung nicht durchgeführt werden.

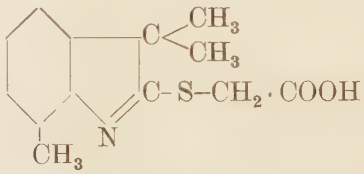
Nicht nur diese Silbersalze, sondern auch alle Merkaptane sind verhältnismäßig empfindlich gegen Erhitzen unter Druck. So geben die Merkaptane in wässerig alkoholischer Lösung im Bombenrohr glatt die Indolinone.

Thioglykolsäure.

In Bezug auf die Bildung der Thioglykolsäuren herrscht zwischen den Merkaptanen, die hier untersucht wurden, vollständige Analogie. So gibt auch dieses Merkaptan unter folgenden Bedingungen eine Thioglykolsäure. Man erwärmt molekulare Mengen des Merkaptans und Monochloressigsäure in Chloroform als Lösungsmittel 1 Stunde zum Sieden. Durch Abdestillieren des Chloroforms erhält man einen gelben Rückstand, der mehrmals mit Wasser digeriert wurde. Das harzige Öl wurde mit Äther aufgelöst und mit Wasser

gut durchgeschüttelt, um die nicht in Reaktion getretene Monochloressigsäure zu entfernen. Durch Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers erhält man einen zähen Rückstand, der in etwas Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt wurde. Anfangs setzt sich eine geringe Menge harziges Öl ab; die davon abgegossene Lösung gab nach eintägigem Stehen im Eisschrank weiße Kristalle, welche in Drusen angeordnet sind. Diese Nadeln, welche die freie Säure darstellen, reagieren auf feuchtem Lackmuspapier sauer. F. P. 90°.

Die Schwefelbestimmung steht mit der Formel, deren Konstitution durch die Darstellung gegeben ist, in Übereinstimmung.



Schwefelbestimmung.

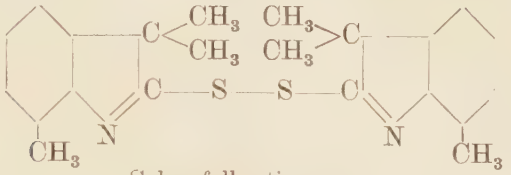
4,41 mg Sbst. gaben 4,225 mg $BaSO_4$.

Gefunden S:	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2NS$
13,16%	12,87%

Oxydation mit Ferricyankalium.

Oxydiert man eine Lösung des Merkaptans in Kalilauge mit einer 5proz. Ferricyankaliumlösung unter Eiskühlung und Umrühren, so fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus. Er wurde nach dem Absaugen in Äther gelöst und mit Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen. Bereits beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden, worin sie in der Kälte schwer löslich sind. Die auffallend schönen Kristalle sind meist farblos oder schwach gelb gefärbt und stellen glänzende Blättchen dar, die das Licht stark brechen. Nach längerem Liegen werden sie matt und lösen sich nicht

mehr in Alkohol, sie zerfallen nämlich, wie das bei der Oxydation des Dimethylthioindolinons erhaltene Produkt, in Mono- bzw. Polysulfide, die in Alkohol unlöslich sind. Die oben beschriebene Verbindung ist das zu erwartende Disulfid. F. P. 127—128°.



Schwefelbestimmung.

0,1135 g Sbst. gaben 0,1408 g $BaSO_4$.

Gefunden S:	Berechnet für $C_{22}H_{24}S_2N_2$
17,04 %	16,86 %.

Einwirkung von Chlor auf das Disulfid.

Durch Einwirkung von Chlor auf Disulfide erhielt Zinke Verbindungen der Reihe der Aryl-Schwefelhalogenide.[1]) Bei den Disulfiden dieser Körperklasse verläuft jedoch die Reaktion nicht in dieser Hinsicht. Leitet man trocknes Chlor in eine Lösung des Disulfides in Chloroform unter Eiskühlung $1^1/_2$ Stunde ein, so trübt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit vorübergehend, um dann zäh und dickflüssig zu werden. Die nun braungelbe Masse wurde in einem Exsikkator über Paraffin und konz. Schwefelsäure evakuiert, um das Chloroform zu entfernen. Nach einigen Tagen ist die Masse zu Kristallen erstarrt, die aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkristallisiert werden können.

Diese Verbindung enthält Halogen, jedoch keinen Schwefel. Das Verhalten ist das eines Chlorsubstitutionsproduktes; so kann z. B. man das Halogen erst durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter nachweisen. Wie die Analyse zeigt, ist es das Monchlorsubstitionsprodukt des B-1-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinons. F. P. 176°.

[1]) A. 391, 55. (1912) — 400, 1 (1913).

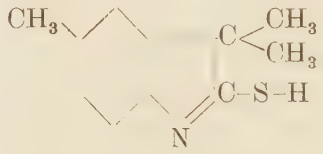
Chlorbestimmung.

3,953 mg Sbst. gaben 2,715 mg AgCl.

Gefunden Cl:	Berechnet für $C_{11}H_{12}OClN$
17,12 %	16,92 %.

Darstellung des B-3-Methyl-Pr-3-3-Dimethyl-2-Thio-indolinon.

Zur Gewinnung des Merkaptans aus B-3-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon wird letzteres mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorpentasulfid in der 3fachen Menge Xylol gelöst und im Paraffinbad 1 Stunde auf 140° erwärmt. Das Xylol wird abfiltriert und der Rückstand mit Benzol nachgewaschen. Die beiden Lösungen werden vereinigt und auf einem Wasserbad eingedampft. Bereits beim Eindampfen der Xyllösung kristallisiert das Merkaptan aus, welches aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine, stark glänzende Nadeln darstellt, die fast geruchlos sind. Die Ausbeute ist bei reinem Ausgangsmaterial dem Gewicht nach gleich dem verwendeten Indolinon. Das Merkaptan löst sich in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Petroläther aber fast gar nicht. In heißem Wasser ist es etwas löslich. Das übrige Verhalten ist analog der o-Verbindung. F. P. 167°.



Schwefelbestimmung.

0,2128 g Sbst. gaben 0,2622 g $BaSO_4$.

Gefunden S:	Berechnet für $C_{11}H_{13}NS$
16,93 %	16,77 %.

Schwermetallsalze.

Die alkoholische Lösung des Merkaptans gibt mit Kupferacetat eine dunkelgrüne amorphe Fällung. Mit gesättigter wässeriger Lösung von Quecksilberchlorid gibt die alkoholische

Merkaptanlösung bei geringer Konzentrierung der letzteren kleine, unter dem Mikroskop als Nadeln erkennbare Kristalle.

Gibt man Silbernitratlösung zu einer Lösung des Merkaptans in Alkohol, unter Zusatz der zur Bindung der Salpetersäure nötigen Menge Ammoniak, so erhält man einen gelben Niederschlag des Silbersalzes. Läßt man die wässerige Suspension am Lichte stehen, so verschwindet die gelbe Farbe und das Salz wird farblos.

Silberbestimmung.

0,2001 g Sbst. gaben 0,0951 g AgCl.

Schwefelbestimmung.

Das Filtrat vom Chlorsilber gab 0,1592 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}NSAg$
Ag	35,78 %	36,19 %
S	10,93 %	10,78 %.

Versuche, aus dem Silbersalz den Methylthioäther darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Erfolge. Ich erwärmte das Silbersalz mit 1 ccm Jodmethyl und 3 ccm getrocknetem Äther im Bombenrohr 12 Stunden auf 80°. Die ätherische Lösung wurde vom Jodsilber abfiltriert und gab beim Verdunsten Kristalle, welche aus etwas Benzol und Petroläther umkristallisiert wurden. Da jedoch diese Verbindung keinen Schwefel enthält, liegt die Vermutung nahe, daß sie der Methyläther des Indolinon ist. F. P. 142—143°.

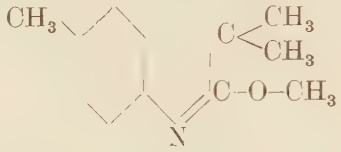
C- und H-Bestimmung.

4,28 mg Sbst. gaben 2,995 mg H_2O und 11,868 mg CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{15}ON$
C	75,62 %	76,14 %
H	7,83 %	7,99 %.

Da der Methyläther des B-3-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon bisher noch nicht bekannt ist, stellte ich ihn zur

Identifizierung des erhaltenen Produktes aus dem Silbersalz des genannten Indolinons durch Erhitzen im Bombenrohr mit Jodmethyl in Petrolätherlösung her. Es genügt ein Erwärmen auf 60—70° durch 9 Stunden. Falls nicht zu große Mengen Petroläther angewendet wurden, ist der Äther im erkalteten Rohr bereits auskristallisiert und wird zur Reinigung in einer Mischung von Benzol- und Petroläther erwärmt. Die rein weißen Kristalle schmelzen bei 143°. Die Konstitution geht aus der Bildung hervor.



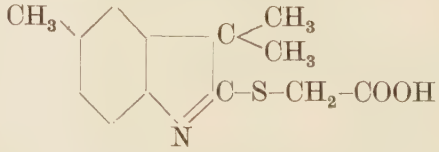
C- und H-Bestimmung.

3,728 mg Sbst. gaben 2,665 mg H_2O und 10,427 mg CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{15}ON$
C 76,28 %	76,14 %
H 8,00 %	7,99 %.

Thioglykolsäure.

Werden gleiche Gewichtsteile des Merkaptans und Monochloressigsäure in zehnfacher Menge Chloroform am Rückflußkühler 1 Stunde erwärmt, so bildet sich die Thioglykolsäure. Das Chloroform wurde verdampft, der Rückstand in etwas Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Die erhaltenen Kristalle sind meist Nadeln, aber auch derbere Gebilde von schwach gelber Farbe. F. P. 136°.



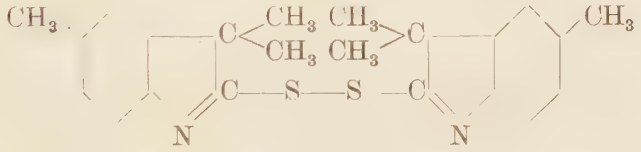
Schwefelbestimmung.

0,1934 g Sbst. gaben 0,1846 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2S$
S 13,11 %	12,87 %

Oxydation mit Ferricyankaliumlösung.

Wird die Lösung des Merkaptans in warmer Kalilauge stark mit Wasser verdünnt (1 g Merkaptan auf 50 ccm Wasser) und mit 5proz. Ferricyankaliumlösung tropfenweise und unter Umrühren und Eiskühlung versetzt, so scheidet sich allmählich ein Oxydationsprodukt als gelblicher Niederschlag ab. Er wurde auf der Saugplatte gesammelt und dann feucht in Äther gelöst und mit etwas Natronlauge durchgeschüttelt, um nicht oxydiertes Merkaptan zu entfernen. Die mit Chlorkalzium getrocknete ätherische Lösung gibt nach dem Verdunsten des Äthers einen kristallisierten Rückstand, der in verdünntem Alkohol in der Kälte gelöst wurde. Erwärmt man die Lösung, so scheiden sich Polysulfide ab. Aus der filtrierten alkoholischen Lösung scheiden sich dann, im Maße als der Alkohol verdunstet, Kristalle ab. Das trockene Produkt wird aus Ligroin umkristallisiert und stellt kleine farblose Kristalle dar, welche das Disulfid vorstellen. F. P. 165°.



Schwefelbestimmung.

4,79 mg Sbst. gaben 5,895 mg $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{24}S_2N_2$
S 16,89 %	16,86 %

Darstellung des B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon.

Zur Darstellung des B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon verfuhr ich wie bei dem o- und p-B-Methylindolinon. Ich brachte gleiche Teile m-Tolylhydrazin und Isobuttersäure in einem Rundkolben, der mit einem Kühler versehen war, zusammen und ließ das Gemisch, welches sich anfangs beim Umschütteln erwärmt, zwei Stunden stehen. Hierauf brachte ich den Kolben in einen doppelwandigen Kupferkessel („Viktor

Meyer-Kessel[1]) in dem sich etwas Xylol befand, welches ich zum Sieden erhitzte. In erster Phase bildet sich das isobuttersaure Salz, welches in zweiter durch Erwärmen Wasser abspaltet und so das Hydrazid gibt.

Nach einer Stunde goß ich die heiße Flüssigkeit rasch unter Umrühren in eine geräumige Porzellanschale mit kaltem Wasser, wobei das Hydrazid sogleich erstarrt. Nach einigen Stunden kann die Kristallmasse, nachdem sie zur Entfernung der Isobuttersäure gut mit Wasser durchgemengt war, auf dem Büchnertrichter gesammelt werden. Die meist etwas braungelbe Masse wird zum Trocknen auf Filterpapier ausgebreitet und zur Reinigung in Alkohol gelöst. Hierauf wird diese Lösung mit soviel Wasser versetzt, bis sich die entstandene Trübung durch Erwärmen eben noch löst. Durch Erkalten kristallisiert dann das Hydrazid in farblosen Blättchen aus. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert schmilzt das m-Tolylhydrazid der Isobuttersäure bei 141 bis 142°. Ausbeute 50—55 %.

Zur Darstellung des Indolinons genügt ein einmaliges Umkristallisieren. Um aus dem Hydrazid das Indolinon zu gewinnen, wird die im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknete Substanz mit der vierfachen Gewichtsmenge gut geglühtem, fein pulverisiertem chem. reinem Kalziumoxyd in der Reibschale innig gemengt.[1]) Das Gemisch schüttet man in einen kleinen Rundkolben, der im Paraffinbad erwärmt werden kann, und einerseits mit einem Kippschen Wasserstoffapparat, andererseits mit einer Absorptionsflasche, in der sich in Wasser gelöst eine abgewogene Menge Oxalsäure und etwas Lackmustinktur befindet, verbunden ist. Während der Reaktion wird dauernd ein trockener Strom von Wasserstoff hindurchgeleitet. Die Menge der vorgelegten Oxalsäure ist die für die Neutralisation des abgespaltenen Ammoniaks bei 80 % Ausbeute berechnete.

[1]) Es ist vorteilhaft, nicht mehr als 15 g Hydrazid auf einmal zu verarbeiten, da das Durchwärmen des Gemisches sonst sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

Die Temperatur, bei welcher die Ammoniakabgabe stattfindet, ist 205—210° (Thermometer im Paraffinbad). Die Reaktion ist meistens in einer Stunde beendet, was an der Verfärbung des Indikators erkennbar ist.

Nach Erkalten des Gemisches wird dasselbe in Wasser gegossen und mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, um den Kalk vollständig zu lösen. Das ausgeschiedene Indolinon wird abgesaugt und getrocknet. Die Reinigung erfolgt am raschesten durch Destillation unter vermindertem Druck. Dabei bemerkt man, daß bei der Reaktion zwei Produkte entstanden sind; denn kurz bevor die Hauptmenge übergeht, was bei 175—180° der Fall ist, sublimiert eine weiße Verbindung über, welche größtenteils das zu erwartende isomere Indolinon von tieferem Schmelzpunkt als die Hauptmenge vorstellt. Die Hauptmenge wurde zuerst aus Benzol, dann Methylalkohol, dann endlich wieder aus Benzol umkristallisiert und stellt so feine, rein weiße Kristallnadeln von schwachem Geruch dar. F. P. 177—178°.

Stickstoffbestimmung.

5,48 mg Sbst. gaben bei 17° und 703 mm 0,424 ccm Stickstoff über 50 proz. Kalilauge aufgefangen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$
N 8,36 %	8,02 %

Aus der Mutterlauge erhält man durch Umkristallisieren aus Ligroin die zweite isomere Form, das B-4-Methyl-Pr.-3-3-Dimethylindolinon, welches in weit geringerer Menge entstanden ist. Die Substanz ist schwer vollständig zu isolieren und zeigt deshalb einen unscharfen Schmelzpunkt von 117—120°. Es ist das vierte Isomere der vier B-Methylindolinone.

Darstellung des B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

Wird das B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon in der 5 fachen Gewichtsmenge Xylol gelöst, mit der doppelten Ge-

wichtsmenge fein gepulvertem Phosphorpentasulfid versetzt und im Paraffinbad auf 140° erwärmt, so wird das Indolinon vollständig in das Thioindolinon umgesetzt. Nach einstündigem Erhitzen wird die Xylollösung erkalten lassen und abfiltriert, der zurückbleibende Kuchen mit einem Glasstabe zerdrückt und mit Benzol nachgewaschen. Das Benzol und Xylol wird durch Vakuumdestillation vom Thioindolinon getrennt. Ob das Xylol genügend entfernt ist, erkennt man daran, daß im Destillationskolben, der im Wasserbad erwärmt wird, das Thioindolinon auskristallisiert. Das erhaltene Merkaptan ist in organischen Lösungsmitteln und heißem Wasser löslich. Zur Reinigung wird es am besten aus Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert. Es stellt so ein feines weißes Kristallpulver dar vom F. P. 135—136°. Ausbeute 60 bis 70 %. Das übrige Verhalten ist den anderen Strukturisomeren Thioindolinonen analog. So liefert es auch mit Metallsalzen gefärbte Fällungen; das Silbermerkaptid ist gelblich, das Kupfersalz grün. Durch Oxydationsmittel erhält man auch ähnliche Produkte wie bei o- und p-Thioindolinonen.

Schwefelbestimmung.

5,510 mg Sbst. gaben 6,766 mg $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}SN$
S 16,86 %	16,77 %

Die analysierten Verbindungen.

	F. P.
1. Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	108—109°.
2. Quecksilberchloridsalz des Pr-3-3-Dimethylthionindolinon	227—228°.
3. Silbersalz des Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	
4. Acetylprodukt des Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	39—40°.
5. Benzoylprodukt des Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	80°.

6.	Benzoylprodukt des Indolinons	114—115°.
7.	Methyläther des Thioindolinons	65°.
8.	Jodmethylanlagerungsprodukt des Thioindolinons	165°.
9.	Thioglykolsäure des Thioindolinons	151°.
10.	Monosulfid „ „	135—136°.
11.	Mononitroindolinon[1])	257—258°.
12.	Dibromindolinon[2])	181°.
13.	Tetrabromid des Thioindolinons	87°.
14.	N-Methyl-Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	34—36°.
15.	B-1-Methyl-Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	153—154°.
16.	Silbersalz des „ „	
17.	Thioglykolsäure des „ „	90°.
18.	Disulfid des „ „	127—128°.
19.	Chlorsubstitutionsprodukt des B-1-Methylindolinons	176°.
20.	B-3-Methyl-Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	167°.
21.	Silbersalz des „ „	
22.	Methyläther des Indolinons	143°.
23.	Thioglykolsäure des Thioindolinons	136°.
24.	Disulfid des „	165°.
25.	B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethylindolinon	177—178°.
26.	B-2-Methyl-Pr-3-3-Dimethylthioindolinon	135—136°.

[1]) M. f. Ch. XVIII. 112 (1897).
[2]) M. f. Ch. XVIII. 113 (1897).

III. Studien über Pregls quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen.

Durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Fritz Pregl war es mir möglich, sein Verfahren der Mikroelementaranalyse zu erlernen. In vorstehender Arbeit habe ich auch den größten Teil der Analysen nach diesem Verfahren mit gutem Erfolg ausgeführt.

Dieses Verfahren ist in seiner ersten Form im Jahre 1912[1]) veröffentlicht und seither in allen Teilen durch weitere Versuche von Prof. Pregl wesentlich verbessert worden. Die nun sehr vereinfachten Apparate sind in vielen Laboratorien eingeführt, und ich war so auch im hiesigen Universitätslaboratorium imstande, dieselben zu benützen. Da in erster Linie die Bestimmungen des Stickstoffs und des Kohlen- und Wasserstoffs am häufigsten erforderlich sind, habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Ludwig Gattermann mich eingehend mit diesen beiden Bestimmungen beschäftigt.

1. Mikrogasometrische Stickstoffbestimmung (Mikro Dumas).

Obwohl Prof. Pregl die Anwendung des Kippschen Apparates zur Verdrängung der Luft durch Kohlensäure empfiehlt und eine genaue Vorschrift angibt, um die Kohlensäure möglichst luftfrei zu erhalten, bereitet es aber doch dem Anfänger, auch bei sehr viel Zeitaufwand, große Schwierigkeiten, dies zu erreichen.

[1]) Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden v. Prof. Dr. E. Abderhalden 1912, S. 1307.

Wegen der Absorption der Luft an den Glaswänden des Apparates, am Marmor oder selbst Kalkspatkristallen, weiter wegen der Löslichkeit der Luft in Salzsäure, gelang es mir nicht, vor 1—2 Tagen für die Analyse brauchbare Kohlensäure zu erhalten. Da es in den meisten Fällen wünschenswert ist, sofort einen luftfreien Kohlensäurestrom zu erhalten, versuchte ich den von Prof. L. Gattermann zur Entwicklung aus Natriumbikarbonat für Makroanalysen beschriebenen Apparat[1]) in verkleinertem Maßstabe für Mikroanalysen zu verwenden. Das Rohr, in dem sich das Natriumbikarbonat befindet, hat einen Durchmesser von 1 cm und eine Länge von 9 cm; knapp vor dem Gummistopfen befindet sich eine kleine Ausbuchtung als Wassersack. Das Waschfläschchen ist 2 cm hoch, hat einen Außendurchmesser von $1^1/_2$ cm und ist mit etwas konz. Schwefelsäure gefüllt. Die Zuführung des Gases geschieht durch ein ausgezogenes Kapillarrohr.

Man erhält so einen regelmäßigen Strom luftfreier Kohlensäure, ohne stark erwärmen zu müssen. Es genügt ein schwachleuchtendes Flämmchen von $1^1/_2$ cm Höhe, um durch Erwärmen des Bikarbonates so viel Kohlensäure zu erhalten, daß das Rohr luftfrei dadurch gefüllt wird. Nach 6—15 Minuten kann mit der Verbrennung begonnen werden. Während der Verbrennung läßt man das Flämmchen an derselben Stelle, so daß der Kohlensäurestrom aufhört, ohne daß jedoch im Waschfläschchen die Schwefelsäure zurücksteigt. Nach der Verbrennung rückt man mit dem Flämmchen um 1 cm weiter und leitet so lange Kohlensäure durch, bis im Azotometer die aufsteigenden Blasen sich einholen, dann entfernt man das Azotometer, ohne jedoch den Kohlensäurestrom abzustellen, da sonst das reduzierte Kupfer der konstanten Füllung unnötigerweise öfters erneuert werden muß.

Die Füllung des Rohres ist die von Prof. Pregl angegebene, nur ließ ich am Ende ungefähr 3 cm Raum frei,

[1]) Praxis des org. Chemikers 11. Aufl., S. 96, Fig. 58.

um das Erwärmen des Kautschuks zu vermeiden. Es befindet sich so die ganze Füllung innerhalb des Verbrennungsofens und wird dauernd erwärmt.

Beim Berechnen der Analysenresultate bringt Prof. Pregl 2 % des abgelesenen Stickstoffvolumens in Abzug.[1]) Diese Korrektur erklärt er dadurch, daß das Volumen des Azotometers durch die Benetzung der Kalilauge an den Wänden um 2 % verringert wird. Die Tension der 50 proz. Kalilauge bleibt unberücksichtigt. Diese Korrektur wurde durch wiederholte Analysen reiner Substanzen ermittelt.

Da es wünschenswert erscheint, diese Korrektur auf experimentellem Wege zu ermitteln, versuchte ich die Volumverminderung durch 50 proz. Kalilauge nachzuprüfen. Ich nahm deshalb ein oben rund verschmolzenes, 4 mm weites, unten offenes Rohr, das 1 ccm faßte.[2]) Dieses Röhrchen wog ich auf der gewöhnlichen Analysenwage, nachdem es mit Schwefelchromsäuremischung gereinigt, gewaschen und getrocknet war, ab. Darauf füllte ich es mit 50 proz. Kalilauge und ließ in einer verschlossenen Proberöhre die Kalilauge abfließen. Bevor ich das Rohr zur Wägung brachte, beachtete ich, daß sich kein Tropfen am Ende des Rohres angesammelt hatte. Das nach verschiedenen Zeiten (10, 20, 30 Min.) gewogene Röhrchen gab eine Gewichtsvermehrung, die bei einem spez. Gewicht der Kalilauge von 1,475 einer Volumverminderung von durchschnittlich 0,015 ccm pro 1 ccm also um 1,5 % entsprach.

Eine derartige gleiche Korrektur bei Makroanalysen ist nicht im Bereich der sonstigen Genauigkeit. Der gleiche Versuch mit einer 10 ccm fassenden 11 mm weiten Röhre mit Wasser als benetzende Flüssigkeit lieferte eine Volumverminderung von 0,004 ccm pro 1 ccm, also 0,4 %.

Obwohl bei Makroanalysen die Tension von 50 proz.

[1]) Ursprünglich brachte Prof. Pregl eine Korrektur von 10 Proz. an (Abderhalden, biochem. Arbeitsmeth. 1912, S. 1336).

[2]) Das Volumen war mit Quecksilber bei Zimmertemperatur ausgemessen.

Kalilauge vernachlässigt werden kann,[1]) ist sie hier unbedingt zu berücksichtigen. Da Angaben über die Tension von 50 proz. Kalilauge bei verschiedenen Temperaturen nicht vorliegen, stellte ich Messungen der Tension mit hier verlangter Genauigkeit an.

Ich ermittelte die Tension durch die Senkung des Quecksilberspiegels im Hofmannschen Apparat. Die Ablesung geschah durch ein Mikroskop, welches an einem Nonius justiert war.

Um die Dampftension bei verschiedenen Temperaturen messen zu können, wurde das Barometerrohr mit einem Kühlermantel umgeben, der mit Wasser der erforderlichen Temperatur gefüllt war. Die Bestimmung wurde bei 9, 11, 18, 24 ° ausgeführt; die übrigen Werte wurden durch graphische Interpolation gefunden:

T °	p mm	T °	p mm
7	2,2	16	4,3
8	2,3	17	4,6
9	2,4	18	5,0
10	2,6	19	5,4
11	2,8	20	5,8
12	3,1	21	6,2
13	3,4	22	6,6
14	3,7	23	7,1
15	4,0	24	7,6

Die Tension von 50 proz. Kalilauge bei 0 ° ist nach Dieterici rund 1,6 mm, also rund $^1/_3$ der des Wassers. Dieses Verhältnis trifft auch bei den übrigen Temperaturen annähernd zu. Berechnet man die relative Tension $\frac{p-p'}{p}$ bei 0 °, wobei p die Tension des Wassers, p′ die der Kalilauge ist, und läßt diesen gefundenen Wert konstant, setzt für p den jeweiligen Wert der Tension bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man für p′ annähernde Werte der Tension der

[1]) F. W. Küster, Rechentafel für Chemiker, 12. Aufl., S. 60.

Kalilauge. Diese Kurve steigt jedoch gegenüber der Wassertension und der gefundenen Tension der Kalilauge rascher und stimmt im äußersten Fall um 0,5 mm nicht überein.

T°	p mm	T°	p mm
7	2,6	16	4,7
8	2,8	17	5,0
9	3,0	18	5,3
10	3,2	19	5,7
11	3,4	20	6,1
12	3,6	21	6,4
13	3,9	22	6,8
14	4,2	23	6,3
15	4,4	24	6,7

Beide Korrekturen zusammen (1,5 % + Tension der Kalilauge) machen bei Zimmertemperatur von 17—19° C. ungefähr eine Korrektion von 2 % aus, weshalb es der Einfachheit halber hinlänglich gerechtfertigt ist, noch weiterhin, wie man z. B. aus vorliegenden Beleganalysen sieht, diese Korrektur anzubringen.

Nitrothiophen der Anthrachinonreihe.

4,870 mg Sbst. gaben 0,220 ccm Stickstoff bei 745 mm und 20°.

	Gefunden:	Berechnet:
mit 2 % Abzug	N 5,01 %	4,98 %
mit 1,5 % Abzug + Tension der Kalilauge	N 5,00 %	

Antipyrin.

5,020 mg Sbst. gaben 0,675 ccm Stickstoff bei 745 mm und 20°.

	Gefunden:	Berechnet:
mit 2 % Abzug	N 15,04 %	14,90 %
mit 1,5 % Abzug + Tension der Kalilauge	N 15,01 %	

2. Mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die Form der Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser hat sich auch weiterhin zweckmäßig erwiesen, es hat jedoch, namentlich für den Anfänger, Schwierigkeiten bereitet, das Rohr für die Kohlensäure immer gebrauchsfähig zu erhalten, da bei unvorsichtiger Behandlung das Chlorkalzium durch Zerfließen das Rohr verschließt.

Ich versuchte deshalb statt einer Röhre, zwei getrennte Röhren zu benützen, von denen die erste Glaswolle und 50 proz. Kalilauge, die zweite nur Chlorkalzium enthielt. Beide Röhren sind zusammen so leicht, daß sie gleichzeitig auf der Mikrowage gewogen werden können, ohne die Belastungsgrenze zu erreichen. Wie die Beleganalysen zeigen, verursachten diese Absorptionsapparate keinerlei Fehlerquellen.

Für diejenigen Herren, die gewohnt sind nach Dennstedts Verfahren mit Platin als Kontaktsubstanz zu verbrennen, dürfte es von Interesse sein zu erfahren, daß meine Versuche, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen nach der Mikromethode bei Anwendung von Platin als Kontaktsubstanz auszuführen, auch für diese kleinen Substanzmengen gute Resultate lieferten. Ich benützte für schwefel-, stickstoff- und halogenfreie Substanzen ein Rohr von gleichen Dimensionen wie bei Pregls Verfahren, welches eine 6 cm lange Spirale aus Platindrahtnetz oder dünnen Platinblech und einem 1 cm langen Stopfen aus Platinasbest (25 proz.) hatte.

Bei schwefel-, stickstoff- und halogenhaltigen Substanzen fällt der Stopfen aus Platinasbest weg und es wird der Raum innerhalb der Granate mit Bleisuperoxyd[1]) gefüllt, welcher auf 170—180° erwärmt wird.

Bezüglich des Durchleitens von Sauerstoff und Verdrängens des Sauerstoffs durch Luft gelten gleiche Bedingungen wie

[1]) Firma Merck-Darmstadt liefert granuliertes Bleisuperoxyd nach Pregl.

bei Prof. Pregl, da das Wägen der Apparate in sauerstoffgefülltem Zustand hier nicht angebracht ist.

Rohrzucker.

5,080 mg Sbst. gaben 3,03 mg H_2O und 7,87 mg CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	42,25 %	42,11 %
H	6,67 %	6,43 %

Antipyrin.

4,691 mg Sbst. gaben 2,692 mg H_2O und 12,073 mg CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	70,19 %	70,21 %
H	6,42 %	6,38 %

Zum Schlusse gestatte ich mir meinen Dank auszusprechen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Gattermann, der mich jederzeit mit Rat und Hilfe wohlwollend unterstützt hat, und Herrn Prof. Reinganum für seine Ratschläge und Winke bei der Abfassung des dritten Teiles.